

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-120864

(43)Date of publication of application : 23.04.2003

(51)Int. CI.

F16L 11/06

(21)Application number : 2001-318152

(71)Applicant : TOKAI RUBBER IND LTD

(22)Date of filing : 16.10.2001

(72)Inventor : NODA SHOJI

KANBE SHINOBU

(54) COMPOSITION FOR SILICONE RUBBER HOSE, METHOD OF MANUFACTURING HOSE BY USING COMPOSITION, AND RUBBER HOSE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composition for a silicone rubber hose capable of being hollow extrusion-molded without using a mandrel, a method of manufacturing the hose by using the composition, and a rubber hose manufactured by this method.

SOLUTION: This composition for silicone rubber hose includes (A) silicone rubber and (B) an island forming material capable of forming the island in the sea composed of (A), as its essential components, and can form a sea-island structure wherein (A) is the sea and (B) is the island in forming the rubber hose. An unvulcanized hose composed of the composition of the silicone rubber hose is extrusion-molded in a state not using the mandrel, and the unvulcanized hose is vulcanized to obtain the hose.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-120864

(P2003-120864A)

(43) 公開日 平成15年4月23日 (2003.4.23)

(51) Int. CL<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターム(参考)

F 1 6 L 11/06

F 1 6 L 11/06

3 H 1 1 1

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-318152(P2001-318152)

(22) 出願日 平成13年10月16日 (2001.10.16)

(71) 出願人 000219602

東海ゴム工業株式会社

愛知県小牧市東三丁目1番地

(72) 発明者 野田 将司

愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内

(72) 発明者 神戸 忍

愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内

(74) 代理人 100079382

弁理士 西藤 征彦

Fターム(参考) 3H111 A002 BA12 BA13 BA15 CA53

CB02 CB03 CB08 DA11 EA04

(54) 【発明の名称】 シリコーンゴムホース用組成物およびそれを用いたホースの製法ならびにそれにより得られたゴムホース

(57) 【要約】

【課題】 マンドレルを利用せず中空押し出し成形しうるシリコーンゴムホース用組成物およびそれを用いたホースの製法ならびにそれにより得られたゴムホースを提供する。

【解決手段】 シリコーンゴムホース用組成物として、下記の(A)および(B)を必須成分とし、ゴムホース形成時に、(A)が海で、(B)が島となる海-島構造を形成しうるゴム組成物を用いる。そして、上記シリコーンゴムホース用組成物からなる未加硫ホースをマンドレル未使用状態で押し出し成形し、上記未加硫ホースを加硫することにより、目的とするホースを得る。

(A) シリコーンゴム。

(B) (A) からなる海中に島を形成しうる島形成材料。

(2)

特開2003-120864

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の(A)および(B)を必須成分とし、ゴムホース形成時に、(A)が海で、(B)が島となる海-島構造を形成しうるゴム組成物であることを特徴とするシリコンゴムホース用組成物。

(A) シリコンゴム。

(B) (A) からなる海中に島を形成しうる島形成材料。

【請求項2】 上記島の平均粒径が、 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲に設定されている請求項1記載のシリコンゴムホース用組成物。

【請求項3】 上記(A)と(B)との重量混合比が、 $(A)/(B) = 95/5 \sim 70/30$ の範囲に設定されている請求項1または2記載のシリコンゴムホース用組成物。

【請求項4】 上記(B)の島形成材料が、アクリル系ゴム、フッ素ゴム、フッ素樹脂からなる群から選ばれた少なくとも一つである請求項1～3のいずれか一項に記載のシリコンゴムホース用組成物。

【請求項5】 ゴムホース形成時における未加硫物のムーニー粘度が、 $50^\circ\text{C}$ で $60 \sim 120$ の範囲に設定されている請求項1～4のいずれか一項に記載のシリコンゴムホース用組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか一項に記載のシリコンゴムホース用組成物からなる未加硫ホースをマンドレル未使用状態で押出成形する工程と、上記未加硫ホースを加硫する工程とを有することを特徴とするホースの製法。

【請求項7】 請求項6記載のホースの製法により得られることを特徴とするゴムホース。

【請求項8】 最内層としてフッ素ゴム層を有する請求項7記載のゴムホース。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車用ホース等に用いられるシリコンゴムホース用組成物およびそれを用いたホースの製法ならびにそれにより得られたゴムホースに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来において、ターボエアホース、燃料電池車用ホース(メタノール燃料ホース、水素燃料ホース)、エンジン冷却系ホース(ラジエーターホース、ヒーターホース等)、クレーン用冷媒輸送ホース等の自動車用ホースの形成材料としては、アクリルゴムやシリコンゴム等が用いられている。なかでも、シリコンゴムは、より高い耐熱性能が得られるため、好ましく用いられる。

【0003】

2

成形によりホース成形を行った場合、マンドレルを利用しなければ、へたって潰れてしまうため、マンドレル未使用で成形するのは困難であるといった難点がある。また、上記シリコンゴムからなるホースは、中空保持性に劣るため、上記マンドレルを引き抜く際にもへたって潰れやすく、そのため、上記ホースからマンドレルを引き抜き、ついでこのホースを曲管形成するための工程に移す際に、手間がかかるといった難点もある。

【0004】本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、マンドレルを利用せず中空押出し成形しうるシリコンゴムホース用組成物およびそれを用いたホースの製法ならびにそれにより得られたゴムホースの提供をその目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明は、下記の(A)および(B)を必須成分とし、ゴムホース形成時に、(A)が海で、(B)が島となる海-島構造を形成しうるゴム組成物であるシリコンゴムホース用組成物を第1の要旨とし、上記シリコンゴムホース用組成物からなる未加硫ホースをマンドレル未使用状態で押出成形する工程と、上記未加硫ホースを加硫する工程とを有するホースの製法を第2の要旨とし、上記ホースの製法により得られるゴムホースを第3の要旨とする。

(A) シリコンゴム。

(B) (A) からなる海中に島を形成しうる島形成材料。

【0006】すなわち、本発明者らは、シリコンゴムの優れた耐熱性を生かすとともに、優れた成形性を付与するための方法について一連の研究を重ねた。そして、シリコンゴムに特定の材料が配合されてなるシリコンゴムホース用組成物であり、ホース形成時に、シリコンゴムが海となり、特定の材料が島となる、いわゆる海-島構造のブレンド状態とすることにより、耐熱性および成形性の双方ともに優れるようになることを突き止めた。また、この組成物は、未加硫粘度が高く、マンドレル未使用状態で中空押出し成形された場合であっても、中空保持性に優れており、へたって潰れることがなく、所期の目的を達成できることを見出し、本発明に到達した。

【0007】

【発明の実施の形態】つぎに、本発明の実施の形態について説明する。

【0008】本発明のシリコンゴムホース用組成物は、シリコンゴム(A)と、特定の材料(B)とからなるものであり、ゴムホース形成時には、シリコンゴム(A)が海となり、特定の材料(B)が島となる、いわゆる海-島構造のブレンド状態とすることにより、耐熱性および成形性の双方ともに優れるようになることを突き止めた。

4

BEST AVAILABLE COPY

(3)

特開2003-120864

ゴムや、高温加硫型（HTV）シリコンゴムや、室温加硫型（RTV）、低温加硫型（LTV）の液状シリコンゴムが用いられる。なかでも、ミラブル型シリコンゴムが好ましい。

【0010】上記特定の材料（B）としては、シリコンゴムからなる海中に島を形成しうる材料であれば、特に限定されるものではなく、なかでも、アクリル系ゴム、フッ素ゴム、フッ素樹脂を用いると、シリコンゴムホース用組成物において海-島構造が安定して形成されることによって、より耐熱性および成形性に優れたものが得られるようになるため、好ましい。

【0011】本発明のシリコンゴムホース用組成物において、シリコンゴム（A）と、特定の材料（B）との重量混合比は、（A）／（B）＝95／5～70／30の範囲に設定すると好ましく、より好ましくは（A）／（B）＝90／10～80／20の範囲である。すなわち、上記重量混合比において、（A）の比率が95％を超えると、組成物の未加硫粘度が所望する値に達しないため、マンドレル未使用状態で中空押出し成形すると、ゴム成形物（ホース）はへたって潰れた状態で成形されてしまう傾向がみられるからであり、逆に、上記（A）の比率が70％未満であると、ゴム成形物の肌表面（押出し肌）が粗くなったり、引裂強さ、耐熱性等のゴムの物性が低下してしまう傾向がみられるからである。

【0012】また、本発明のシリコンゴムホース用組成物は、先に述べたように、ゴムホース形成時には、シリコンゴム（A）が海となり、特定の材料（B）が島となる海-島構造をとるものである。そしてこのとき、上記島の平均粒径は、0.1～2μmの範囲に設定すると好ましく、より好ましくは0.1～1.0μmの範囲である。すなわち、島の平均粒径が0.1μm未満であると、組成物の未加硫粘度が所望する値に達しないため、マンドレル未使用状態で中空押出し成形すると、ゴム成形物（ホース）はへたって潰れた状態で成形されてしまう傾向がみられるからであり、逆に、2μmを超えると、ゴム成形物の肌表面（押出し肌）が粗くなったり、引裂強さ、耐熱性等のゴムの物性が低下してしまう傾向がみられるからである。なお、島の平均粒径は、従来公知の各種測定方法により求められるものであって、例えば、走査形電子顕微鏡（SEM）、走査形プローブ顕微鏡（SPM）、実体顕微鏡等による顕微鏡写真に基づき測定して得ることができる。また、島の形状が真球状ではなく楕円球状（断面が楕円の球）等のように一律に粒径が定まらない場合には、最長径と最短径との単純平均値をその島の粒径とする。

【0013】そして、本発明のシリコンゴムホース用組成物のシリコンゴムホースは、上記特定の材料（B）を用いて、マンドレル未使用状態で中空押出し成形すると、ゴム成形物（ホース）はへたって潰れた状態で成形されてしまう傾向がみられるからであり、逆に、上記（A）の比率が70％未満であると、ゴム成形物の肌表面（押出し肌）が粗くなったり、引裂強さ、耐熱性等のゴムの物性が低下してしまう傾向がみられるからである。なお、島の平均粒径は、従来公知の各種測定方法により求められるものであって、例えば、走査形電子顕微鏡（SEM）、走査形プローブ顕微鏡（SPM）、実体顕微鏡等による顕微鏡写真に基づき測定して得ることができる。また、島の形状が真球状ではなく楕円球状（断面が楕円の球）等のように一律に粒径が定まらない場合には、最長径と最短径との単純平均値をその島の粒径とする。

図である。すなわち、上記未加硫物のムーニー粘度が50℃で60未満であると、マンドレル未使用状態で中空押出し成形すると、ゴム成形物（ホース）はへたって潰れた状態で成形されてしまう傾向がみられるからであり、逆に、上記未加硫物のムーニー粘度が50℃で120を超えると、押出し成形がしにくくなるからである。

【0014】本発明のシリコンゴムホースは、例えば、つぎのようにして製造される。すなわち、まず、前記シリコンゴムホース用組成物をブレンダー、ニーダー等の混練機を用いて混練し、これを、マンドレルを使用せずに中空押出し成形し、ホース状にする。ついで、これを皿に巻き取り（あるいは曲管成形用のマンドレルに通し）、所定の条件（例えば、160～200℃×10～120分）で加硫することにより、目的とするシリコンゴムホースが得られる。なお、上記シリコンゴムホース用組成物は、使用する直前に調製することが好ましい。すなわち、押出し成形する前に、調製した物を長期にわたり放置すると、分離・凝集が生じて、適度に分散した海-島構造とならないおそれがあるからである。また、上記製法では、マンドレルを使用せずにホース成形を行っているため、マンドレルの引き抜き作業等が不用であり、製造工程が簡素化されるといった利点があり、さらに、曲管成形をする際にも対応しやすいといった利点もある。

【0015】そして、上記製法によって得られたシリコンゴムホースは、具体的には、内径30～100mm程度で、厚みを2～10mmの範囲に設定することが好ましい。特に好ましくは、内径30～70mmの範囲で、厚みが3～5mmの範囲である。

【0016】また、上記シリコンゴムホースの内周面や外周面には、その使用用途に応じて、例えば、ゴム材、樹脂材等からなる層や、アラミド糸またはPET糸等を編組してなる補強層を形成してもよい。特に、ターボエアホース等のような、オイルの滲み出しが生じるおそれのある用途に適用する場合には、上記シリコンゴムホースの内周面に、最内層として、耐オイル透過性に優れたフッ素ゴム層を形成すると、好ましい。なお、上記フッ素ゴム層の厚みは、ホース全体の柔軟性が損なわれないよう、0.25mm未満に設定するのが好ましい。

【0017】このようにして得られたシリコンゴムホースは、耐熱性に優れているとともに、製造コストも安価である。そして、上記ホースは、ターボエアホース、燃料電池車用ホース（メタノール燃料ホース、水素燃料ホース）、エンジン冷却系ホース（ラジエーターホース、ヒーターホース等）、クーラー用冷媒輸送ホース等の自動車用ホースとして好ましく用いることができる。

【0018】本発明のシリコンゴムホースは、上記特定の材料（B）を用いて、マンドレル未使用状態で中空押出し成形すると、ゴム成形物（ホース）はへたって潰れた状態で成形されてしまう傾向がみられるからであり、逆に、上記（A）の比率が70％未満であると、ゴム成形物の肌表面（押出し肌）が粗くなったり、引裂強さ、耐熱性等のゴムの物性が低下してしまう傾向がみられるからである。なお、島の平均粒径は、従来公知の各種測定方法により求められるものであって、例えば、走査形電子顕微鏡（SEM）、走査形プローブ顕微鏡（SPM）、実体顕微鏡等による顕微鏡写真に基づき測定して得ることができる。また、島の形状が真球状ではなく楕円球状（断面が楕円の球）等のように一律に粒径が定まらない場合には、最長径と最短径との単純平均値をその島の粒径とする。

(4)

特開2003-120864

5

【実施例1】（ゴムホース形成材料の調製）シリコーンゴム（TSE2323-7U、GE東芝シリコーン社製）85重量部（以下、「部」と略す）と、フッ素ゴム（バイトン GBL900、デュボン社製）15部とを、ニーダー等の混練機を用いて所定の条件で混練し、フッ素ゴムからなる島の平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ となったところで混練を止め、この調製物をゴムホース形成材料とした。なお、このときのゴムホース形成材料の未加硫物のムーニー粘度は、 $50^{\circ}\text{C}$ で64であった。

【0020】（ホースの作製）マンドレルを使用せず、上記ゴムホース形成材料を中空押出し成形し、単層のホース状のものを形成した。ついて、これを皿に巻き取り、 $160^{\circ}\text{C}\times 45$ 分で加硫して、目的とする長尺のホースを得た。なお、このホースの大きさは、内径が80mm、厚みが5mm、長さが200mmであった。

【0021】

【実施例2】実施例1で用いたゴムホース形成材料に代えて、シリコーンゴム85部と、アクリルゴム（ER5300P、電気化学工業社製）15部とをニーダー等の混練機を用いて所定の条件で混練し、アクリルゴムからなる島の平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ となったところで混練を止めたものを用いた。なお、このときのゴムホース形成材料の未加硫物のムーニー粘度は、 $50^{\circ}\text{C}$ で70であった。そして、実施例1のホースの作製方法と同様にして、目的とする長尺のホースを得た。

【0022】

【実施例3】実施例1で用いたゴムホース形成材料に代えて、シリコーンゴム85部と、フッ素樹脂（KF#850、呉羽化学工業社製）15部とをニーダー等の混練機を用いて所定の条件で混練し、フッ素樹脂からなる島の平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ となったところで混練を止めたものを用いた。なお、このときのゴムホース形成材料の未加硫物のムーニー粘度は、 $50^{\circ}\text{C}$ で66であった。そして、実施例1のホースの作製方法と同様にして、目的とする長尺のホースを得た。

【0023】

【実施例4】実施例1で用いたゴムホース形成材料に代えて、シリコーンゴム70部と、フッ素ゴム30部とをニーダー等の混練機を用いて所定の条件で混練し、フッ素ゴムからなる島の平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ となったところで混練を止めたものを用いた。なお、このときのゴムホース形成材料の未加硫物のムーニー粘度は、 $50^{\circ}\text{C}$ で70であった。そして、実施例1のホースの作製方法と同様にして、目的とする長尺のホースを得た。

【0024】

【実施例5】実施例1で用いたゴムホース形成材料に代えて、シリコーンゴム85部と、フッ素ゴム15部とを

6

ス形成材料の未加硫物のムーニー粘度は、 $50^{\circ}\text{C}$ で72であった。そして、実施例1のホースの作製方法と同様にして、目的とする長尺のホースを得た。

【0025】

【実施例6】実施例1で用いたゴムホース形成材料に代えて、シリコーンゴム70部と、アクリルゴム30部とをニーダー等の混練機を用いて所定の条件で混練し、アクリルゴムからなる島の平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ となったところで混練を止めたものを用いた。なお、このときのゴムホース形成材料の未加硫物のムーニー粘度は、 $50^{\circ}\text{C}$ で80であった。そして、実施例1のホースの作製方法と同様にして、目的とする長尺のホースを得た。

【0026】

【実施例7】実施例1で用いたゴムホース形成材料に代えて、シリコーンゴム85部と、アクリルゴム15部とをニーダー等の混練機を用いて所定の条件で混練し、アクリルゴムからなる島の平均粒径が $5\mu\text{m}$ となったところで混練を止めたものを用いた。なお、このときのゴムホース形成材料の未加硫物のムーニー粘度は、 $50^{\circ}\text{C}$ で76であった。そして、実施例1のホースの作製方法と同様にして、目的とする長尺のホースを得た。

【0027】

【実施例8】実施例1で用いたゴムホース形成材料に代えて、シリコーンゴム70部と、フッ素樹脂30部とをニーダー等の混練機を用いて所定の条件で混練し、フッ素樹脂からなる島の平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ となったところで混練を止めたものを用いた。なお、このときのゴムホース形成材料の未加硫物のムーニー粘度は、 $50^{\circ}\text{C}$ で72であった。そして、実施例1のホースの作製方法と同様にして、目的とする長尺のホースを得た。

【0028】

【実施例9】実施例1で用いたゴムホース形成材料に代えて、シリコーンゴム85部と、フッ素樹脂15部とをニーダー等の混練機を用いて所定の条件で混練し、フッ素樹脂からなる島の平均粒径が $5\mu\text{m}$ となったところで混練を止めたものを用いた。なお、このときのゴムホース形成材料の未加硫物のムーニー粘度は、 $50^{\circ}\text{C}$ で90であった。そして、実施例1のホースの作製方法と同様にして、目的とする長尺のホースを得た。

【0029】

【比較例】離型剤を表面に塗布した樹脂製のマンドレル（直径80mm）を準備し、シリコーンゴム（未加硫物のムーニー粘度は、 $50^{\circ}\text{C}$ で45）を未加硫状態で上記マンドレル表面上で押出し成形し、これを、 $160^{\circ}\text{C}\times 45$ 分で加硫した後、上記マンドレルを引き抜いて、目的とするシリコーンゴムホースを得た。なお、このホースの大きさは、内径が80mm、厚みが5mm、長さが200mmであった。

(5)

特開2003-120864

7

評価を行った。その結果を、後記の表1および表2に併せて示した。

【0031】(引張強さ、伸び) JIS K 6251 に準じて、引張強さ(TB)および伸び(EB)を測定した。

【0032】(引張強さ) JIS K 6252に記載の引張試験(B形試験片)に準じて、引張強さ(T<sub>r</sub>)を測定した。

【0033】(熱老化試験) 200℃にて1000時間熱老化試験を行った後、上記と同様にして、TBおよびEBを測定した。

【0034】(中空押出し性) マンドレル未使用状態で中空押出し成形が問題なくできたものを○、中空押出し成形中に、成形物(ホース)がへたって潰れてしまったものを×として評価した。

【0035】(押出し肌) 押出し成形して得られた成形物の肌表面の粗さを目視により評価し、表面肌が平滑である順に○、△、×で評価した。

【0036】

【表1】

		実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
初	TB (MPa)	9.1	8.2	9.6	8.6	7.6	8.3
	EB (%)	410	420	420	460	390	500
	T <sub>r</sub> (N/mm)	28.9	22.3	25.9	25.5	21.6	19.3
熱	TB (MPa)	5.0	4.6	6.1	5.4	6.1	4.1
	EB (%)	100	80	170	200	170	40
中空押出し性		○	○	○	○	○	○
押出し肌		○	○	○	△	×	△

【0037】

【表2】

		実 施 例			比較例
		7	8	9	
初	TB (MPa)	8.0	8.3	8.1	11.7
	EB (%)	410	390	390	330
	T <sub>r</sub> (N/mm)	20.3	19.3	19.3	34.5
熱	TB (MPa)	5.1	5.8	6.7	7.5
	EB (%)	90	170	160	140
中空押出し性		○	○	○	×
押出し肌		×	△	×	○

【0038】上記表1および表2の結果から、実施例品はいずれも、その製造工程においてマンドレル未使用状態で、中空押出し成形が問題なくできることがわかる。これに対し、比較例品は、マンドレルを使用しないと、成形物(ホース)がへたって潰れてしまうため、中空押出し成形することができないことがわかる。

【0039】

【実施例10】実施例1で得られたゴムホースの内周面に、フッ素ゴム溶液(フッ素ゴム100部をトルエン500部により希釈したもの)をディッピングによりコーティングし、0.24mmの厚みのフッ素ゴム層を形成した。このようにして得られたホースを、ターボチャージャーを装備したエンジンのエアホースとして使用したところ、上記ホースは、シリコンゴムの柔軟性を損なうことなく、耐オイル透過性に優れた機能を発揮するものであることが確認された。

【0040】

【発明の効果】以上のように、本発明のシリコンゴムホース用組成物は、ホース形成時に、シリコンゴムが海となり、特定の材料が島となる、海-島構造を形成するものである。このため、シリコンゴムの優れた耐熱性を有するとともに、未加硫粘度がシリコンゴム単独の場合よりも高くなるため、成形性にも優れるようになる。また、上記シリコンゴムホース用組成物は、その成形性の良さにより、マンドレル未使用状態で、中空押出し成形することができる。そのため、製造工程を簡略化することができ、その結果、製造コストを安価にすることができ、さらに、マンドレル不用となるため、曲管成形にも対応しやすい。そして、これにより得られるゴムホースは、耐熱性に優れるとともに、耐圧性にも優れている。

40